

# CHAPITRE VI.

## oxydants et réducteurs

Objectifs :

Définir un oxydant, un réducteur

Écrire une réaction d'oxydo-réduction

Déterminer le nombre d'oxydation d'un élément

# Définitions

- A l'origine, oxydation = réaction avec l'oxygène
  - En fait :
    - Oxydation : perte d'électron(s)
    - Réduction : gain d'électron(s)
  - Exemple :
    - $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$
    - $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$  (solide, métal)



- Oxydant : réactif capable de provoquer une oxydation
  - Capable de recevoir un ou des électrons
    - $\text{I}_2 + 2 \text{e}^- = 2\text{I}^-$  ou  $\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$
- Réducteur : réactif capable de provoquer une réduction
  - Capable de donner des électrons
    - $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

# Réaction d'oxydo-réduction

- Réaction entre un oxydant et un réducteur, qui vont échanger un ou des e-
  - $\text{Ox1} + \text{Red 2} = \text{Red1} + \text{Ox2}$
  - Se décompose en 2  $\frac{1}{2}$  réactions
    - i.e.  $\text{Ox1} + n\text{e}^- = \text{Red1}$
    - $\text{Red2} = \text{Ox2} + n\text{e}^-$
- Comme pour les acides, on parle d'ox fort ou faible
  - Fort : forte tendance à capter un électron
  - La réaction est orientée vers l'ox et red **Forts** vers ox et red *faibles*

# Convention d'écriture

- Couple red-ox
  - on écrit le couple TOUJOURS avec l'oxydant en premier **Ox/Red**  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$

# Réaction plus générale

- Combustion du méthane par le dioxygène en phase gazeuse
  - $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- est aussi une réaction redox bien qu'on ne voit pas d'espèce chimique chargée.
  - transfert d'électrons du carbone vers l'oxygène.
  - Le méthane, donneur d'électrons, constitue le réducteur
  - $\text{O}_2$ , capteur d'électrons, est l'oxydant.

# Etat d'oxydation et nombre d'oxydation.

- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$
- l'élément cuivre est intervenu dans divers états d'oxydation :
  - le cuivre métallique (Cu)
  - l'ion cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) en solution aqueuse
- La charge de l'espèce chimique caractérise l'état d'oxydation.
- L'oxydant  $\text{Cu}^{2+}$  a un nombre de charges de +2 supérieur à celui du réducteur le cuivre métallique (charge = 0)

# Nombre d'oxydation

- Si l'espèce chimique est monoatomique
  - nombre d'oxydation = charge de l'atome
  - Notation par chiffre romains
    - ex :  $\text{Cu}^{2+}$  : cuivre dans un état d'oxydation 2 et Cu dans un état d'oxydation 0
    - Cu (+II) et Cu (0)
- Objectif : déterminer le nombre d'oxydation de MOLECULES

# Oxydation des molécules

- L'état d'oxydation d'un élément dépendra du nombre d'oxydation de chacun des atomes de la molécule
- 
- Définir les nombres d'oxydation : considérer la molécule comme un assemblage d'ions monoatomiques.
  - Les électrons de liaison covalente sont arbitrairement attribués à l'atome le plus *électronégatif*.
  - Chaque liaison est supposée purement ionique. La charge des atomes est son nombre d'oxydation dans la molécule

# Vérification des N. Ox.

- la somme des N. Ox. de chacun des atomes est égale à la charge portée par cette espèce

- **A retenir**

- Le N. Ox. d'un atome = charge fictive si les électrons de liaison sont attribués à l'éléments le plus électronégatif. Le *n.o.* est notée en chiffres romains.

# Méthode

- Isoler les espèces chimiques covalentes.
  - Ex :  $\text{KMnO}_4 = 2$  ions,  $\text{K}^+$  de n.o. égal à +I et  $\text{MnO}_4^-$ , espèce covalente.
- Etablir la structure de LEWIS des espèces covalentes en faisant apparaître tous les électrons de valence (doublets de liaisons et doublets libres).
- Attribuer les électrons d'une liaison à l'atome le plus électronégatif.

# Méthode, suite

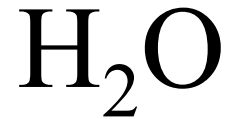
- Le N Ox. = différence entre le nombre d'électrons de valence à l'état atomique et le nombre d'électrons qui lui a été attribué à la suite de la nouvelle répartition

- Exemples

– O<sub>2</sub> Lewis       $\langle \text{O}=\text{O} \rangle$  espèce symétrique

$\langle \text{O} : : \text{O} \rangle$  chaque O = 6 elec périphériques

comme dans O atomique : **no = 0** O(0)



- H<sub>2</sub>O = Lewis H-O-H

- Electronégatif ?

- Données selon exp. O : 3,4 et H : 2,2

- nouvelle écriture fictive



- Elec périphériques : H : 0 et O : 8

- no H = +1 H (I) et no O = -2 O(-II)



Nb d'e- périphériques

H : 0 H(+I)

C : 4 C(0)

O : 8 O(-II)



- Charge globale = -1
- Systématiquement (95%) O(-II) et H (+I)
- Cohérent avec la charge globale (-2+1)



- $\text{no}(\text{Mn}) + 4 * \text{no}(\text{O}) = -1$        $\text{no}(\text{Mn}) = +\text{VII}$

# Réaction d'oxydoréduction

- Augmentation du no = OXYDATION
- Diminution du no = REDUCTION
- Dans une réaction chimique :
  - si un « no » varie au cours d'une réaction :  
réaction d'oxydoréduction
  - Ex :  $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
  - Carbone :  $\text{C}(-\text{IV}) \longrightarrow \text{C}(-\text{II})$
  - Chlore :  $\text{Cl}(0) \longrightarrow \text{Cl}(-\text{I})$



# notion de pile

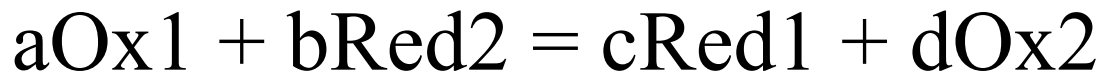
## Objectifs

Décrire une pile redox

Calculer la force électromotrice d'une pile

# Oxydo-réduction : électrolyse

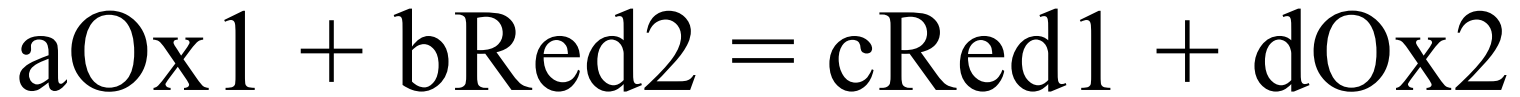
- Oxydoréduction = échange d'électrons  
– Électricité !!



$$\underline{\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K}$$

$$\text{Avec } K = (\text{Ox2})^d (\text{Red1})^c / (\text{Ox1})^a (\text{Red2})^b$$

Où () = P si phase gazeuse...

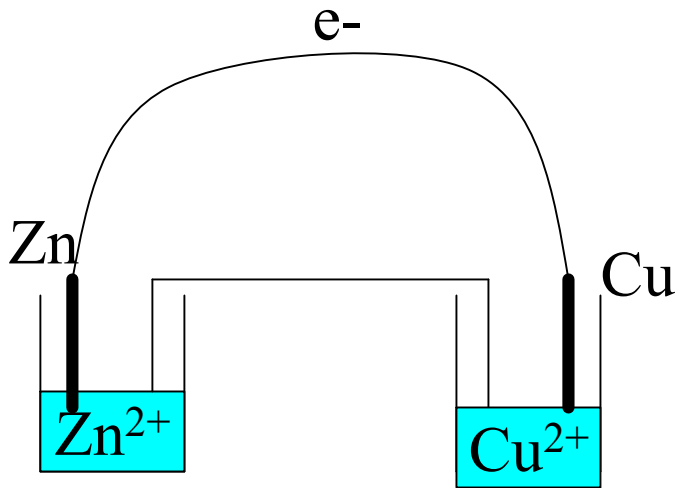


- Si échange de  $n$  électrons entre les deux couples ox/red : travail électrique =  $W_{el} = -E.n.F$
- Avec  $E$  = force électromotrice (fem)  
 $F$  = constante de Faraday = 96500 Coulombs

Réaction réversible :  $\Delta G = E$

- On écrit  $E = E^\circ - RT.\ln(\text{Ox2})^d(\text{Red1})^c/(\text{Ox1})^a(\text{Red2})^b$
- $E = E^\circ - 0,06/n \log (\text{Ox2})^d(\text{Red1})^c/(\text{Ox1})^a(\text{Red2})^b$

# pile

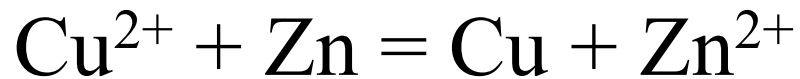


$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$   
oxydation

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$   
réduction

**Anode** : site de l'oxydation

**Cathode** : site de la réduction



$$E = E^\circ - 0,06/2 \log (\text{Zn}^{2+})/(\text{Cu}^{2+})$$

$$E^\circ = 1,1 \text{ Volts}$$

# $\frac{1}{2}$ pile

- Une pile = 2  $\frac{1}{2}$  piles mises en contact
  - $\frac{1}{2}$  pile = couple redox : ox/red
  - Chaque couple possède une « fem » standard  $E^\circ$ .
  - Mais on ne peut mesurer qu'une différence de fem  $\Delta E$ .
  - On choisi un couple de référence :  $H^+/H_2$  :  $E^\circ = 0$

- On peut exprimer les couples ox/red par rapport à  $H^+/H_2$
- Implique une hiérarchie dans les couples ox/red
- Un couple peut oxyder ou réduire selon le couple mis en face.
- Classement par ordre décroissant de  $E^\circ$ 
  - Un couple va oxyder les couples de  $E^\circ$  plus faibles
  - Il sera oxydé par un couple de  $E^\circ$  plus grand

# Relation pot Electrode : electronégativité

- Si  $E^\circ$  élevé pour couple :
  - **FORT** pouvoir oxydant de la forme oxydée : (capte facilement les  $e^-$ ) et *faible* pouvoir réducteur de la forme réduite (cède difficilement les  $e^-$ )
  - Certaines entité ne peuvent être qu'oxydantes, si leur nombre d'oxydation est maximal ( $\text{MnO}_4^-$ ) ou que réductrices ( $\text{I}^-$ ) si ce nombre est minimal.

# Rôle d'un couple ox/red

- Un couple ox/red va jouer le rôle d'ox ou de red selon le couple qui lui est opposé.
- La réaction entre 2 couples : entre la forme oxydée du couple le plus oxydant et la forme réduite du couple le moins oxydant

# Équilibration

- 1/ équilibrer les éléments sauf l'oxygène O et l'hydrogène H
- 2/ équilibrer l'oxygène avec le composé  $\text{H}_2\text{O}$
- 3/ équilibrer l'hydrogène avec le composé  $\text{H}^+$
- 4/ équilibrer les charges à l'aide d'électrons
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Cr}(+VI) / \text{Cr(III)}$  (rappel : ox / red)
- oxydant à gauche, red à droite

# exemple



Equilibrer les Cr... \*2 à droite



Equilibrer les O avec H<sub>2</sub>O...



Equilibrer les H avec H<sup>+</sup>...



Equilibrer les charges avec des e<sup>-</sup>...



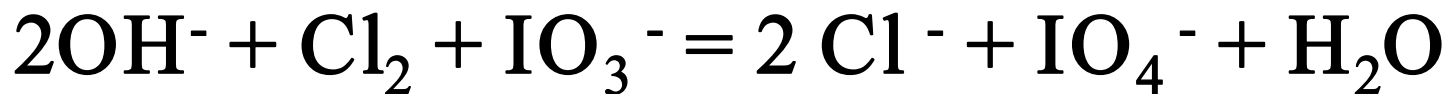
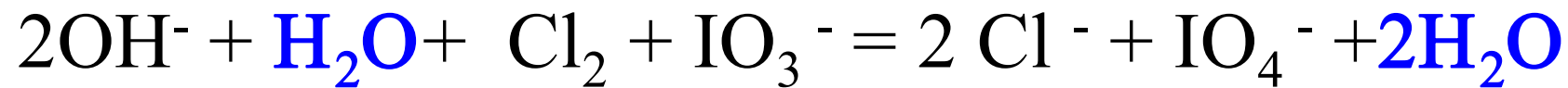
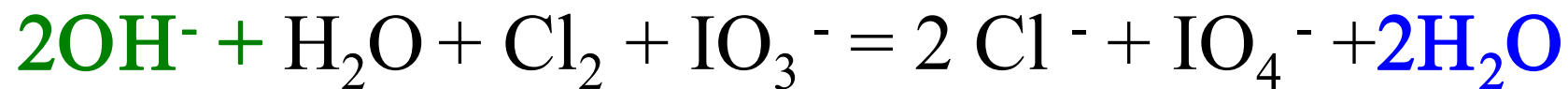
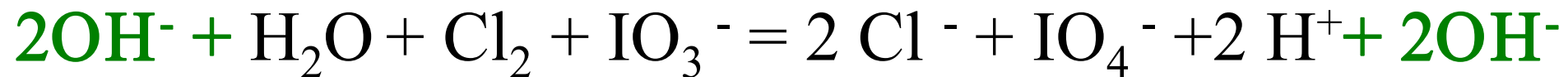
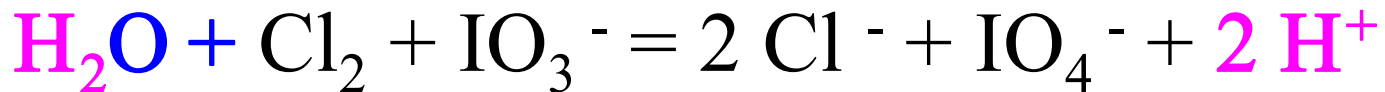
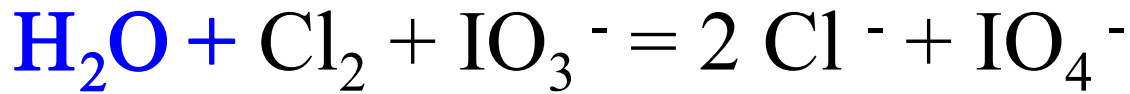
# Influence du pH sur E

- Si la 1/2 réaction fait intervenir des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$ , on écrit la relation faisant intervenir leur concentration, donc le pH...
  - ex : couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Cr}(+VI) / \text{Cr(III)}$
  - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$
  - $E = E^\circ - 0,01 \cdot \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{([\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^{14})}$
  - Selon le couple, le potentiel d'une pile variera avec le pH !

# Milieu acide

- Fin de l'équilibration =  $H^+$  à gauche (réactif) : réaction favorisée en milieu acide
- Sinon ( $H^+$  à droite du = ) : favorisée en milieu basique (riche en  $OH^-$ )
- on va donc ajouter  $OH^-$  des deux cotés pour faire apparaître le concept d'ions basiques

# Exemple



Ox

Red

E° (V)



+1.51



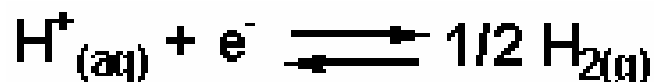
+ 0.81

Pouvoir  
oxydant  
croissant



+ 0.35

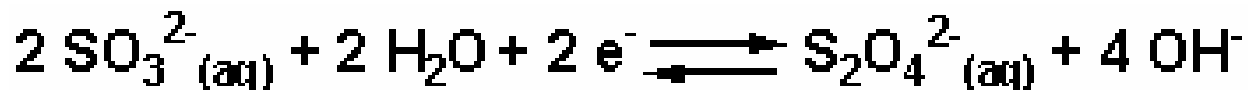
Pouvoir  
réducteur  
croissant



+ 0.00



- 0.76



- 1.12

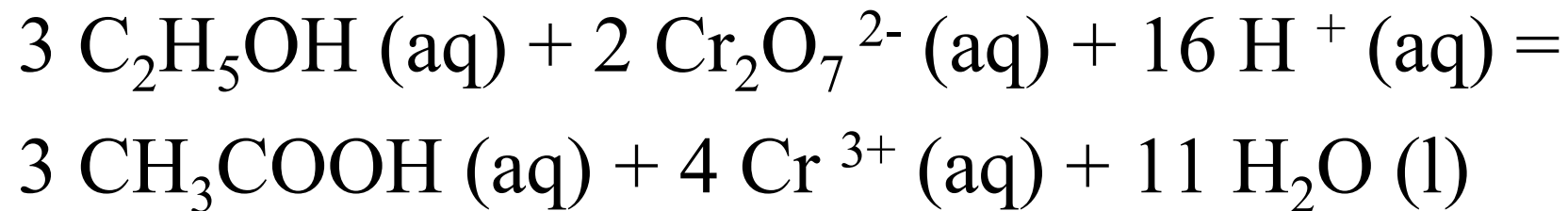


- 2.71

# alcootest

- doser la quantité d'éthanol de l'air expiré (pour connaître celle dans le sang).
  - Ethanol ( $\text{CH}_3\text{CHOH}$ )= réducteur
  - Air expiré + dichromate de potassium ( $2\text{K}^+$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , orange), dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré.
- L'éthanol est oxydé par le dichromate en éthanal ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) puis en acide acétique.
  - le dichromate est réduit en  $\text{Cr}^{3+}$  (vert)

# Réaction redox



# Mesure du pH

- Mesure par voie électrochimique
- 1/2 pile H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>



$$E = E^\circ - 0,03 \log P(\text{H}_2)/[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = -0.06\text{pH} \text{ si } P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$$

en la couplant à une autre pile H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> avec [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] différente, dont on souhaite mesurer le pH

on mesure  $\Delta E = 0,06 \text{ pH}$

# CHAPITRE VIII

## Équilibre solide - liquide

### Objectifs:

- Définir le produit de solubilité
- Connaître la solubilité d'un soluté
- Prévoir la précipitation d'un soluté

# Dissolution

- La dissolution d'un soluté dans un solvant n'est pas réalisable à l'infini.
- **Solubilité** : quantité d'un corps soluble dans un volume donné (varie avec le solvant et la  $T^\circ$ )
- Limite de solubilité : **solution saturée**

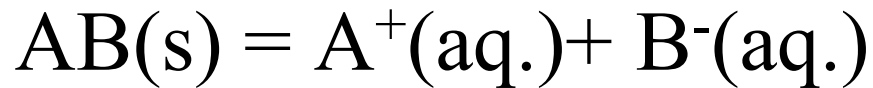
# Ajout de sel

- Au fur et à mesure de l'ajout de sel : dissolution
- Après saturation
  - La dissolution continue mais est compensée par le retour des ions sous forme solide (précipité)
  - Solvant = H<sub>2</sub>O
  - $\text{KCl(s)} = \text{K}^{\text{+}}(\text{aq}) + \text{Cl}^{\text{-}}(\text{aq})$
  - **Équilibre** entre le solide et le liquide

# Constante d'équilibre

- On a donc un équilibre solide – liquide

Constante d'équilibre de la « réaction »



$$K = a(A^+).a(B^-)/a(AB) = a(A^+).a(B^-)$$

**Constante de solubilité :  $K_s$  ou Produit de solubilité**

Pas de dimension, pas d'unité,  $AB(s) = nA^+(aq.) + mB^-(aq.)$

$K = a(A^+)^n.a(B^-)^m$  : implique une solution saturée

# examples

- $\text{Mg(OH)}_2 = \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$
- $K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$
  
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- $K_s = [\text{K}^+]^2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$

# Prévisions

- On compare le produit des concentrations au  $K_s$
- En posant  $M = [A^-][B^+]$  au temps  $t$
- *On a équilibre si  $M = K_s$*
- $M < K_s$  : système hors-équilibre,  $M$  augmente :  
**dissolution** du solide
- $M = K_s$  : équilibre
- $M > K_s$  : hors-équilibre,  $M$  diminue : création de  
solide : **précipitation**.
- précipitation : formation de solide par mélange de  
deux solutions limpides

# Solubilité

- Soit un composé ionique AB, dissocié en  $A^+$  et  $B^-$
- A la saturation on a  $[A^+] = [B^-]$  (toujours vrai !)

On pose  $S = \text{solubilité} = [A^+] = [B^-]$

Donc  $K_s = [A^+] + [B^-] = S^2$

$$S = K^{1/2}$$

- De façon générale :  $A_m B_n = [A^+]^m + [B^-]^n$

$$S = [A^+]/m = [B^-]/n \quad \text{ou} \quad [A^+] = S.m$$

$$K_s = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

**$K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Solubilité du chlorure d'argent dans l'eau ?**

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S \text{ et } K_s = S^2$$

On calcule donc :  $S = K^{1/2} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

**$K_s = 3,9 \cdot 10^{-11}$  pour  $\text{CaF}_2$  ; Solubilité de  $\text{CaF}_2$  à  $25^\circ\text{C}$**

On trouve  $[\text{Ca}^{2+}] = S$  et  $[\text{F}^-] = 2.S$  ;

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = S \cdot 4.S^2 = 4.S^3 = K_s$$

$$S = 2,14 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

# Exemple

- $\text{Fe(OH)}_2$       $K_s = 7,94 \cdot 10^{-16}$  à  $25^\circ\text{C}$
- Solubilité ?
- On note :  $\text{Fe(OH)}_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$
- $K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$
- $S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{2^2 \cdot 1}} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$
- $[\text{OH}^-] = 2S = 2(5,8 \cdot 10^{-6}) = 11,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

- Soit 10 mL d'une solution à  $c_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ; on verse un volume  $v$  (mL) d'une solution à  $c_2 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ . «  $v$  » pour qu'il y ait précipitation d' $\text{AgCl}$  ?
  - $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$  pour  $\text{AgCl}$        $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$
- la constante  $K = 1 / K_s$  est très grande.
- Quand le précipité se forme, la relation suivante est vérifiée :  $[\text{Ag}^+ ] \cdot [\text{Cl}^- ] = K_s$  avec  $K_s = 1,8 \cdot 10^{-10}$
  - objectif : Exprimer les concentrations des ions en fonction de  $v$  et chercher la valeur de «  $v$  » tq cette relation soit vérifiée.

Initialement, la concentration des ions  $\text{Cl}^-$  est de  $c_1 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  ; quand on ajoute  $v \text{ mL}$  de solution de  $\text{AgNO}_3$ , la concentration devient :

$$[\text{Cl}^-] = c_1 \cdot 10 / (10 + v) = 0,01 \cdot 10 / (10 + v) \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en  $\text{Ag}^+$  vaut :

$$[\text{Ag}^+] = c_2 \cdot v / (10 + v) = 0,01 \cdot v / (10 + v) \text{ mol.L}^{-1}$$

au début de précipitation :

$$[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = K_s = 0,01^2 \cdot v \cdot 10 / (10 + v)^2$$

# simplification

Le volume  $v$  à verser est très petit par rapport à 10 mL,  
l'équation donnant  $v$  se simplifie en :

$$v = 10 \cdot K_s \cdot / 0,01^2 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mL}$$

**la précipitation a lieu dès la première goutte versée.**

Simplification valide

# Modification de S

- S de  $AmBn$  est modifiée si on ajoute un autre composé comportant A ou B.
- L'ion A ou B ajouté ou déjà présent provoque une réaction dans le sens de la formation de  $AmBn$  (Le Chatelier !)
- C'est « l'effet d'ion commun »
  - Ex : solubilité de  $AgCl$  dans une solution de  $PbCl_2$  ?
  - Ex : solubilité d'hydroxydes métalliques en fonction du pH ?

# Résolution



Pour AgCl :  $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2$

Soit  $S'$  = solubilité de AgCl dans PbCl<sub>2</sub>

On note  $[\text{Cl}^-] = S' + 0,2$

$K_s$  reste constant :  $K_s = [S' + 0,2][\text{Ag}^+] = [S' + 0,2] \cdot S^2$

On en déduit  $S'$ ...

- Les composés très solubles sont ceux qui libèrent
  - soit l'un des cations alcalins  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$
  - soit le cation ammonium  $\text{NH}_4^+$
  - soit l'anion nitrate  $\text{NO}_3^-$ .
- 
- Le plus souvent S augmente avec la température

# Précipitation sélective

- On introduit une solution dans un mélange et deux précipités différents du même cation peuvent se former...
- Précipitation simultanée ou successive ?
- Qui se forme en premier ?
- Si précipités du même type (AgCl et AgBr), la plus faible valeur de  $K_s$  précipite le premier.
- Si l'écart entre  $K_{s1}$  et  $K_{s2}$  est grand (facteur supérieur à 100), le second précipité n'apparaît que lorsque la réaction de précipitation du premier est quasiment totale.